



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 20 2005 010 364 U1 2005.10.13

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: 20 2005 010 364.0

(51) Int Cl.⁷: H05K 1/09

(22) Anmeldetag: 01.07.2005

(47) Eintragungstag: 08.09.2005

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: 13.10.2005

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
Ormecon GmbH, 22949 Ammersbek, DE

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Zinnbeschichtete flexible Leiterplatten mit geringer Neigung zur Whiskerbildung

(57) Hauptanspruch: Flexible Leiterplatte, die

(i) mindestens eine nicht elektrisch leitende, flexible Basis-
schicht,

(ii) mindestens eine Schicht aus Kupfer und/oder einer
Kupferlegierung, und

(iii) eine zinnhaltige Schicht enthält,

wobei die Schicht (ii) zwischen der Schicht (i) und der
Schicht (iii) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß
die zinnhaltige Schicht (iii) mindestens ein weiteres Metall
enthält.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft beschichtete flexible Leiterplatten, die eine Schicht aus Kupfer oder einer Kupferlegierung und eine zinnhaltige Schicht enthalten, wobei die zinnhaltige Schicht neben Zinn mindestens ein weiteres Metall enthält.

[0002] Leiterplatten werden im allgemeinen vor ihrer Bestückung, direkt nach der Herstellung der Leiterbahnstrukturen, auf den freien Kupferflächen und ggf. in den verkupferten Bohrungen mit einer Schutzschicht versehen, die garantieren soll, daß sämtliche Lötstellen, die beim Bestücken gebildet werden sollen, sowohl elektrisch als auch mechanisch allen Anforderungen genügen. Die Schutzschichten dienen also der Absicherung der Lötbarkeit und werden oft als „lötfähige Endoberflächen“ bezeichnet. Bei flexiblen Leiterplatten sind die Leiterbahnen auf dünne, flexible Trägerfolien aufgebracht.

[0003] Lötfähige Endoberflächen werden in der Industrie derzeit üblicherweise aus flüssigem Lot (Zinn-Blei- oder Silber-Zinn-Lote, sogenannte „Heißluftverzinnung“) oder chemisch abgeschiedenen Nickel-Gold-, Silber-, Palladium- oder Zinnschichten dargestellt. Solche metallischen Endoberflächen sind für eine Lagerzeit von bis zu einem Jahr ausgelegt, während rein organische Endoberflächen (sogenannte „OSP“), die durch die Behandlung der Leiterplattenoberfläche mit Komplexbildnern für Kupfer erhalten werden, üblicherweise nicht länger als 3 bis 6 Monate gelagert werden können, wenn die Lötbarkeit erhalten werden soll. Als Komplexbildner werden z.B. Imidazole, Benzimidazole, Benzotriazole, Thioharnstoff und Imidazol-2-thion eingesetzt.

[0004] Metallische Beschichtungen sind im allgemeinen für Leiterplatten gut geeignet, weisen jedoch ebenfalls eine Reihe von Nachteilen auf. Beschichtungen mit Gold sind nicht nur auf Grund des hohen Goldpreises teuer, sondern erfordern darüber hinaus aufwendige Verfahren zum Aufbringen der Goldschicht. Beispielsweise kann Gold chemisch nicht in sogenannten Horizontalanlage sondern nur in Vertikalanlagen aufgebracht werden, was zusätzlich hohe Verfahrenskosten verursacht. In der Vergangenheit sind Probleme mit der Stabilität von Kontakten bekanntgeworden.

[0005] Das Aufbringen von Silber ist schlecht reproduzierbar, und die erforderlichen Anlagen sind schwer einzustellen. Die Oberfläche verfärbt sich leicht und es entstehen Lötprobleme.

[0006] In den letzten Jahren hat daher die chemische Verzinnung zunehmend Interesse gefunden, nicht zuletzt durch enorme Eigenschaftsverbesserungen, die aufgrund der Zinnabscheidung unter Mithilfe des organischen Metalls Polyanilin erzielt werden konnten („ORMECON CSN-Verfahren“ der Ormecon GmbH, Amersbek), aber auch durch verstärkte Bemühungen der Firma Atotech („Stannatech“-Verfahren). Zinnoberflächen sind wesentlich kostengünstiger als z. B. die Beschichtung mit Ni/Au, verlässlicher als mit Silber und alterungsstabiler als mit Polyanilin beschichtete Oberflächen.

[0007] Aus der EP 0 807 190 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung metallisierter Werkstoffe bekannt, bei dem der zu metallisierende Werkstoff zunächst mit einem intrinsisch leitfähigen Polymer beschichtet, das intrinsisch leitfähige Polymer dann durch Reduktion aktiviert und schließlich das Metall in nicht elektrochemischer Weise aufgebracht wird, indem der beschichtete Werkstoff mit einer Lösung von Ionen des Metalls in Kontakt gebracht wird. Das Verfahren eignet sich besonders zur Abscheidung von Zinn auf Kupfer, aber auch zur Metallisierung von Kunststoffoberflächen.

[0008] Ein Nachteil von Zinnoberflächen ist darin zu sehen, daß diese mehr oder weniger stark dazu neigen, im Verlaufe der Lagerungszeit sogenannte „Whisker“ auszubilden, d.h. nadelförmige Zinnkristalle, die einige Mikrometer lang werden können und die die Funktion einer Leiterplatte stark beeinträchtigen können. Entsprechende Vorfälle vor einigen Jahren haben letztendlich dazu geführt, daß Zinnoberflächen für flexible Leiterplatten nur schwer Akzeptanz finden.

[0009] Die Ursache der Whiskerbildung konnte bisher nicht vollständig aufgeklärt werden, jedoch ist es allgemeine Ansicht, daß mechanische Spannungen, die durch die Leiterplatte in die Kupfer- und Zinnschicht übertragen werden oder in der zinnbeschichteten Cu-Schicht entstehen, im Wege einer spannungsinduzierten Kristallisation die Nadelbildung verursachen.

[0010] Konventionelle Zinnoberflächen weisen nach einer Lagerzeit von 7 Wochen bei Raumtemperatur Whisker mit einer Länge von 30 µm bis mehr als 100 µm auf. Besonders gut läßt sich die Whiskerbildung mikroskopisch in Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,6 bis 1,2 mm Durchmesser nachweisen. An anderen Stellen treten auch Whisker auf, die Auswertung mit dem Mikroskop fällt aber in Bohrungen leichter. Nach dem

ORMECON CSN-Verfahren erzeugte Zinnoberflächen weisen nach 7 Wochen etwa 10 bis 20 µm große Whisker auf.

[0011] Die US 6,361,823 offenbart ein Verfahren, mit dem die Whiskerbildung vollständig unterbunden werden soll. Bei diesem Verfahren werden Leiterplatten zunächst mit einer Schicht aus im wesentlichen reinem Zinn versehen, auf die dann eine Legierungsschicht aus mindestens zwei Metallen aufgebracht wird. Die bevorzugten Legierungsmetalle sind Zinn und Silber. Praktische Tests haben jedoch gezeigt, daß die Whiskerbildung zwar reduziert werden konnte, jedoch nicht reproduzierbar und nicht im gewünschten Umfang.

[0012] Die Firma Unicon GmbH, Kirchheimbolanden, hat ein Verfahren entwickelt und zeitweilig vermarktet, bei dem auf den freien Kupferflächen zuerst eine Silberschicht, dann nach dem UNICRON-Verfahren (G 2) die Zinnschicht abgeschieden wird. Jedoch hat dieses Verfahren kaum Verbesserungen erbracht, einerseits, weil bei zu geringer Silberabscheidung gar kein Effekt zu erzielen war, andererseits, weil bei zu starker Silberschichtdicke (bereits ab ca 40 nm Schichtdicke) kein Zinn mehr abgeschieden wurde. Letztlich konnte mit diesem Verfahren der gewünschte Erfolg nicht erzielt werden.

[0013] Es besteht also nach wie vor ein Bedarf an flexiblen Leiterplatten, die keine oder nur eine geringe Neigung zur Whiskerbildung zeigen.

[0014] Diese Aufgabe wird durch flexible Leiterplatten gelöst, die

- (i) mindestens eine nicht elektrisch leitende, flexible Basisschicht,
- (ii) mindestens eine Schicht aus Kupfer und/oder einer Kupferlegierung, und
- (iii) eine zinnhaltige Schicht enthalten.

[0015] Die Schicht (ii) ist zwischen der Schicht (i) und der Schicht (iii) angeordnet. Die Artikel sind dadurch gekennzeichnet, daß die zinnhaltige Schicht (iii) mindestens ein weiteres Metall enthält.

[0016] Die erfindungsgemäßen flexiblen Leiterplatten können ein- oder mehrlagig sein. Unter mehrlagigen Platten werden solche Leiterplatten verstanden, die mehr als eine Kupfer und/oder Kupferlegierungsschicht aufweisen. Beispielsweise kann die Basisschicht (i) beidseitig mit Kupfer und/oder Kupferlegierungsschichten und damit auch zinnhaltigen Schichten versehen sein. Mehrlagige Leiterplatten können auch dadurch erhalten werden, daß auf eine erste Leiterplatte mit den Schichten (i), (ii) und (iii) ein oder mehrere weitere Leiterplatten mit Schichten (i'), (ii') und (iii') etc. aufgebracht werden.

[0017] Es wurde überraschend gefunden, daß die Whiskerbildung dann wirkungsvoll unterdrückt werden kann, wenn zur Beschichtung von flexiblen Leiterplatten zinnhaltige Schichten verwendet werden, die mindestens ein weiteres metallisches Element enthalten.

[0018] Als weitere Metalle sind solche Metalle geeignet die in Kupfer und/oder Zinn löslich sind bzw. mit Kupfer und/oder Zinn Legierungen bilden können. Vorzugsweise enthält die Schicht (iii) mindestens ein weiteres Metall, das aus Mg, Ca, Zr, Mn, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, In, Ge, Sb, und Bi ausgewählt ist. Eine bevorzugte Gruppe von Metallen sind Ca, Zr, Mn, Ni, Pd, Pt, Ag, Au, Ga, In, Ge, Sb, und Bi. Besonders bevorzugt als weitere Metalle sind Silber, Platin, Gold, Nickel, Wismut, Kupfer und Kombinationen von zwei oder mehr dieser Metalle. Ganz besonders bevorzugt ist Silber.

[0019] Die Schicht (iii) kann eine Legierung von Zinn und dem oder den weiteren Metallen enthalten. Gemäß einer alternativen Ausführungsform enthält die Schicht (iii) eine feinteilige oder mehrphasige Mischung von Zinn und dem oder den weiteren Metallen. Im letztgenannten Fall haben die Metallpartikel oder die Metallphasen vorzugsweise eine Größe von 1 bis 500 nm.

[0020] Wenn im folgenden der Begriff „Legierung“ verwendet wird, so werden darunter sowohl Legierungen im engeren Sinne (also Mischungen von Metallen auf atomarer Ebene) als auch eine feinteilige oder mehrphasige Mischungen verstanden. Feinteilige Mischungen stellen Dispersionen eines oder mehrerer Metalle in feinteiliger Form in einer Matrix eines anderen Metalls dar.

[0021] Die Schicht kann (iii) zusätzlich ein oder mehrere Additive auf organischer Basis enthalten, vorzugsweise ein Additiv, das mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Schwefel und/oder Stickstoff enthält.

[0022] Als organische Additive eignen sich besonders Komplexbildner und/oder elektrisch leitfähige Polymere.

[0023] Bevorzugt sind Komplexbildner, die zur Komplexbildung mit Kupfer fähig sind, insbesondere Thioharnstoff, Imidazole, Benzimidazole, Harnstoff, Zitronensäure, Imidazol-Thione und Mischungen davon.

[0024] Die Schicht (iii) kann auch mindestens ein elektrisch leitfähiges Polymer enthalten, das vorzugsweise in Form eines Organischen Metalls eingesetzt wird. Kombinationen verschiedener Stoffe aus dieser Stoffklasse können verwendet werden. Unter Polymeren werden im Rahmen dieser Erfindung, wenn nicht anders angegeben, organische Polymere verstanden.

[0025] Unter elektrisch leitfähigen Polymeren oder leitfähigen Polymeren, die auch „intrinsisch leitfähige Polymere“ genannt werden, werden Stoffe verstanden, die aus niedermolekularen Verbindungen (Monomeren) aufgebaut sind, durch Polymerisation mindestens oligomer sind, also mindestens 3 Monomereinheiten enthalten, die durch chemische Bindung verknüpft sind, im neutralen (nicht leitfähigen) Zustand ein konjugiertes π -Elektronensystem aufweisen und durch Oxidation, Reduktion oder Protonierung (was oftmals als „dotieren“ bezeichnet wird) in eine ionische Form überführt werden können, die leitfähig ist. Die Leitfähigkeit beträgt mindestens 10^2 S/cm und liegt üblicherweise unter 10^5 S/cm.

[0026] Als Dotierungsmittel werden im Falle der Dotierung durch Oxidation z.B. Jod, Peroxide, Lewis- und Protonensäuren oder im Falle der Dotierung durch Reduktion z.B. Natrium, Kalium, Calcium eingesetzt.

[0027] Leitfähige Polymere können chemisch außerordentlich unterschiedlich zusammengesetzt sein. Als Monomere haben sich z.B. Acetylen, Benzol, Naphthalin, Pyrrol, Anilin, Thiophen, Phenylsulfid, peri-Naphthalin und andere, sowie deren Derivate, wie Sulfo-Anilin, Ethylenedioxythiophen, Thieno-thiophen und andere, sowie deren Alkyl- oder Alkoxy-Derivate oder Derivate mit anderen Seitengruppen, wie Sulfonat-, Phenyl- und andere Seitengruppen, bewährt. Es können auch Kombinationen der oben genannten Monomere als Monomere eingesetzt werden. Dabei werden z.B. Anilin und Phenylsulfid verknüpft und diese A-B-Dimere dann als Monomere eingesetzt. Je nach Zielsetzung können z.B. Pyrrol, Thiophen oder Alkylthiophene, Ethylenedioxythiophen, Thieno-thiophen, Anilin, Phenylsulfid und andere miteinander zu A-B-Strukturen verbunden und diese dann zu Oligomeren oder Polymeren umgesetzt werden.

[0028] Die meisten leitfähigen Polymere weisen einen mehr oder weniger starken Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur auf, was sie als nicht-metallische Leiter ausweist. Andere leitfähige Polymere zeigen zumindest in einem Temperaturbereich nahe Raumtemperatur ein metallisches Verhalten insofern, als die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Eine weitere Methode, metallisches Verhalten zu erkennen, besteht in der Auftragung der sogenannten „reduzierten Aktivierungsenergie“ der Leitfähigkeit gegen die Temperatur bei niedrigen Temperaturen (bis nahe 0 K). Leiter mit einem metallischen Beitrag zur Leitfähigkeit zeigen eine positive Steigung der Kurve bei niedriger Temperatur. Solche Stoffe bezeichnet man als „organische Metalle“.

[0029] Organische Metalle sind an sich bekannt. Gemäß Weßling et al., Eur. Phys. J. E 2, 2000, 207-210, kann der Übergang vom Zustand eines nicht-metallischen zu einem zumindest teilweise metallischen Leiter durch einen einstufigen Reib- bzw. Dispersionsvorgang nach vollendeter Synthese des intrinsisch leitfähigen Polymers bewirkt werden, dessen verfahrenstechnische Grundlage in der EP 0 700 573 A beschrieben wird. Hierbei wird durch den Dispersionsvorgang auch die Leitfähigkeit erhöht, ohne daß die chemische Zusammensetzung des verwendeten leitfähigen Polymeren wesentlich verändert wird.

[0030] Bevorzugte intrinsisch leitfähige Polymere sind die oben genannten. Insbesondere können als Beispiele genannt werden: Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTH), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT), Polydiacetylen, Polyacetylen (PAC), Polypyrrol (PPy), Polysiothianaphthen (PITN), Polyheteroarylenvinyl (PARV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z.B. Thiophen, Furan oder Pyrrol sein kann, Poly-pphenylen (PpP), Polyphenylsulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), Polyphthalocyanin (PPC) u.a., sowie deren Derivate (die z.B. aus mit Seitenketten oder -gruppen substituierten Monomeren gebildet werden), deren Copolymere und deren physikalische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTH), Polypyrrol (PPy) und deren Derivate sowie Mischungen davon. Am meisten bevorzugt ist Polyanilin.

[0031] Mischungen aus Komplexbildnern und elektrisch leitfähigen Polymeren sind ebenfalls geeignet.

[0032] Die Schicht (iii) enthält vorzugsweise:

20 bis 99,5 Gew.-%
0,01 bis 80 Gew.-%
0 bis 80 Gew.-%
0 bis 80 Gew.-%

Zinn,
weiteres Metall,
Komplexbildner und
elektrisch leitfähiges Polymer,

jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Schicht (iii).

[0033] Das oder die organischen Additive werden vorzugsweise in einer Menge von 1 ppb bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Schicht (iii) eingesetzt.

[0034] Als Basisschicht (i) sind alle in der Leiterplattentechnik eingesetzten flexiblen Materialien geeignet, wie z.B. Kunststofffolien. Bevorzugt sind Materialien auf der Basis von Polyimid. Besonders bevorzugt sind Polymere, die neben Imid- auch Amid- (Polyamidimide), Ester- (Polyesterimide) und Ether-Gruppen (Polyetherimide) als Bestandteile der Hauptkette enthalten, ganz besonders bevorzugt reine Polyimide. Die Basisschicht weist vorzugsweise eine Schichtdicke von 0,05 bis 0,3 mm, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 mm auf.

[0035] Die Kupferschicht oder Kupferlegierungsschicht (ii) hat vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 210 µm, insbesondere 15 bis 35 µm.

[0036] Die Schicht (iii) weist vorzugsweise eine Schichtdicke von 50 nm bis 4 µm, besonders bevorzugt 100 nm bis 3,5 µm, ganz besonders bevorzugt 200 nm bis 3 µm und insbesondere 200 nm bis 2 µm auf.

[0037] Das oder die weiteren Metalle sind vorzugsweise nicht homogen in der Schicht (iii) verteilt, d.h. daß die Konzentration des weiteren Metalls über die Dicke der Schicht (iii) variiert.

[0038] Bis zu der Tiefe, bei der die Zinnkonzentration in der Schicht (iii) mehr als 50 Mol-% beträgt, liegen das oder die weiteren Metalle vorzugsweise in einer Konzentration von mehr als 100 ppm und weniger als 50 Mol-% vor. Besonders bevorzugt sind Schichten (iii), bei denen die Zinnkonzentration in den äußeren 300 nm bis 3 µm der Schicht (iii) mehr als 50 Mol-% beträgt.

[0039] Die Konzentration des oder der weiteren Metalle ist vorzugsweise wie folgt gestaffelt. In den äußeren 0,5 bis 5% der Schicht ist die Konzentration des oder der weiteren Metalle niedriger als in den nachfolgenden 2 bis 10% der Schicht, und dort höher ist als in den darunterliegenden 5 bis 95% der Schicht. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Schichtdicke.

[0040] Die erfindungsgemäßen Artikel eignen sich besonders zur Herstellung von Leiterplatten, vorzugsweise handelt es sich bei den Artikeln um Leiterplatten, die auch als Platinen bezeichnet werden. Hierbei handelt es sich um der Montage elektrischer Bauelemente dienende, dünne Platten, die Löcher aufweisen können. Die Löcher dienen beispielsweise zur Verbindung von Ober- und Unterseite der Platten, zur Verfügstellung von Lot oder zur Aufnahme der Anschlüsse von Bauelementen zur weiteren Verlotung.

[0041] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Artikel und insbesondere von Leiterplatten bringt

- (1) man auf die Oberfläche einer Basisschicht eine Schicht aus Kupfer oder einer kupferhaltigen Legierung auf,
- (2) strukturiert die in Schritt (1) hergestellte Schicht, und
- (3) bringt dann auf die strukturierte Kupfer- oder Kupferlegierungsschicht eine zinnhaltige Schicht auf.

[0042] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Kupfer- oder Kupferlegierungsschicht (ii) im Anschluß an Schritt (2) entfettet und gereinigt. Hierzu werden die Artikel vorzugsweise mit handelsüblichen, sauren oder basischen Reinigern behandelt. Bevorzugt sind Reiniger auf der Basis von Schwefelsäure und Zitronensäure, wie z.B. der Reiniger ACL 7001 der Ormecon GmbH. Die Artikel werden vorzugsweise für etwa 2 Minuten bei 45 °C in dem Reinigungsbad belassen und anschließend mit Wasser gewaschen.

[0043] Außerdem ist es bevorzugt, die Kupfer- oder Kupferlegierungsschicht (ii) im Anschluß an Schritt (2) oder nach der Reinigung oxidativ vorzubehandeln, beispielsweise durch Ätzen der Oberfläche mit H₂O₂ oder anorganischen Peroxiden. Geeignete Ätzlösungen sind kommerziell erhältlich, wie beispielsweise die wasserstoffperoxidhaltige Lösung Etch 7000 der Ormecon GmbH. Die Artikel werden vorzugsweise für etwa 2 Minuten bei 30 °C in der Ätzlösung belassen.

[0044] Die in Schritt (1) hergestellte Schicht wird vorzugsweise mit lithographischen oder Ätzprozessen strukturiert, womit die Leiterbahnstruktur erzeugt wird. Die Schritte (1) und (2) können heute auch durch das direkte Aufbringen einer strukturierten Cu-Leiterbahn oder ähnliche Verfahren ersetzt werden.

[0045] Im Anschluß an Schritt (2) werden ggf. Bohrungen („Löcher“) erzeugt, die anschließend verkipert werden.

[0046] Die Durchführung der einzelnen Schritte des obigen Verfahrens ist dem Fachmann an sich bekannt.

[0047] In Schritt (3) bringt man die zinnhaltige Schicht vorzugsweise dadurch auf, daß man Zinn und das weitere Metall aus einem Bad, das Zinnionen und Ionen des oder der weiteren Metalle enthält, chemisch durch Komplexbildung und Redoxprozesse auf der in Schritt (2) gebildeten Schicht abscheidet.

[0048] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren bei dem man das Zinn und das oder die weiteren Metalle aus zwei oder mehr unterschiedlichen Bädern, die Zinnionen und/oder Ionen des weiteren Metalls enthalten, chemisch durch Komplexbildung und Redoxprozesse auf der in Schritt (2) gebildeten Schicht abscheidet. Diese Verfahrensvariante ermöglicht es, separate Bäder für die einzelnen Metalle und gegebenenfalls Additive einzusetzen. Auf diese Weise läßt sich die Abscheidungsrate der einzelnen Metalle und Additive gezielt steuern, so daß sich deren Konzentration in der Schicht (iii) reproduzierbar und mit relativ geringem Kontrollaufwand einstellen läßt.

[0049] Überraschend wurde gefunden, daß Schicht (iii) in einfacher Weise erzeugt werden kann, indem man zuerst eine Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls eines oder mehrerer organischen Additive auf der in Schritt (2) gebildeten Schicht abscheidet und man dann auf der Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls des oder der organischen Additive eine Zinnschicht abscheidet.

[0050] Vorzugsweise wird als weiteres Metall zunächst ein Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Zr, Mn, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, In, Ge, Sb, und Bi aufgebracht, wobei es besonders bevorzugt ist, dies in Gegenwart der oben genannten organischen Additive zu tun. Als weitere Metalle sind Silber, Platin, Gold, Nickel, Wismut, Kupfer bevorzugt, Silber ist ganz besonders bevorzugt. Danach wird eine Zinnschicht mit einem konventionellen Zinnbad aufgebracht, wobei das Zinnbad ebenfalls ein oder mehrere organische Additive enthalten kann. Vorzugsweise werden das oder die weiteren Metalle zusammen mit einem leitfähigem Polymer und das Zinn zusammen mit einem Kupferkomplexbildner abgeschieden.

[0051] Die Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls des oder der organischen Additive wird vorzugsweise in einer Dicke von 3 bis 100 nm, vorzugsweise 10 bis 60 nm, ganz besonders bevorzugt 15 bis 45 nm und insbesondere 20 bis 40 nm abgeschieden. Bei der gemeinsamen Abscheidung des weiteren Metalls und eines organischen Additivs ist eine Schichtdicke von 11 bis 90 nm besonders bevorzugt, bei der Abscheidung des weiteren Metalls ohne organisches Additiv eine Schichtdicke von 10 bis 60 nm.

[0052] Zum Beispiel wird in einer bevorzugten Ausführungsform die Kupferoberfläche zuerst entfettet und oxidativ geätzt, und dann mit einem Bad behandelt, das Ag-Kationen in gelöster und Polyanilin in kolloid-disperser Form enthält; es wird die Silber und organische Komponenten enthaltende Schicht in der oben angegebenen Dicke abgeschieden. Daraufhin wird Zinn aus einem Zinn(II)-Kationen und Thioharnstoff oder einen anderen Komplexbildner enthaltenden sauren Bad abgeschieden. Die Badtemperatur beträgt vorzugsweise 55 bis 70 °C, besonders bevorzugt 60 bis 69 °C und ganz besonders bevorzugt 68 °C.

[0053] Das Zinn wird in einer solchen Menge abgeschieden, daß die gewünschte Schichtdicke erreicht wird, vorzugsweise in einer Schichtdicke von 100 nm bis 3 µm, besonders bevorzugt 1,2 bis 1,4 µm. Die Kontaktzeit beträgt vorzugsweise 8 bis 18 Minuten, besonders bevorzugt 11 bis 15 Minuten.

[0054] Das oder die weiteren Metalle und gegebenenfalls das oder die organischen Additive werden vorzugsweise aus einem oder mehreren wässrigen Bädern abgeschieden, die Ionen des oder der jeweiligen Metalle in einer Konzentration von jeweils 0,003 bis 1 Gew.-% und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Additive in einer Konzentration von jeweils 0,001 bis 25 Gew.-% enthalten. Die Badtemperatur beträgt vorzugsweise 28 bis 45 °C, besonders bevorzugt 35 bis 40 °C. Die mit Kupfer und/oder Kupferlegierung beschichtete Basisschicht wird vorzugsweise jeweils für 12 bis 63 Sekunden, besonders bevorzugt 25 bis 45 Sekunden mit dem oder den Bädern kontaktiert. Wenn das Bad als organisches Additiv einen Kupferkomplexbildner enthält, wird dieser vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% verwendet. Elektrisch leitfähige Polymere werden vorzugsweise in einer Badkonzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-% eingesetzt. Vorzugsweise werden

als kupferkomplexbildende Additive Thioharnstoff, Imidazole, Benzimidazole, Benzotriazole oder verwandte Verbindungen wie Imidazol-Thione und Mischungen davon verwendet.

[0055] Das erfindungsgemäße Verfahren führt überraschenderweise nicht zur Ausbildung einer dichten Schicht des oder der weiteren Metalle auf der Oberfläche des Artikels. Vielmehr wird eine offene, poröse Oberfläche erhalten, die auch als membranartig, schwamm- oder moosartig bezeichnet werden kann. Untersuchungen haben gezeigt, daß vermutlich z.B. eine dichte Ag-Schicht die Ursache dafür ist, daß das Zinn nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr abgeschieden wird, während z.B. eine offene Ag-Schicht die anschließende Bildung der Zinnschicht nicht behindert.

[0056] Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren ergibt das anschließende Abscheiden des Zinns keine reine Zinnschicht, die an der Grenzfläche zur Kupferschicht intermetallische Sn-Cu-Phasen ausbildet, sondern es wurde überraschend gefunden, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausbildung einer Zinnlegierung, führt, die knapp unterhalb der äußeren Oberfläche eine relativ hohe Konzentration des oder der weiteren Metalle aufweist. Überraschend ist auch, daß die Konzentration des oder der weiteren Metalle an der Kupferoberfläche, also dort, wo das oder die weiteren Metalle ursprünglich abgeschieden wurden, niedriger als in der darüberliegenden Teilschicht der Schicht (iii) ist und nicht höher, wie eigentlich anzunehmen gewesen wäre. Das oder die weiteren Metalle sind bis in die zinnarmen Regionen hinein nachweisbar, und die Konzentration des oder der weiteren Metalle ändert sich von der äußeren Oberfläche, wo knapp unterhalb der Oberfläche das Maximum der Konzentration vorliegt, obwohl z.B. die organische Additive enthaltende Silberschicht als erste auf Kupfer aufgebracht wird, bis in die ersten kupferreichen Schichten hinein vorzugsweise nur um eine Zehnerpotenz.

[0057] Die Schicht (iii) enthält gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform als weitere Metalle Silber und Kupfer, wobei sowohl das Silber als auch das Kupfer zu nennenswerten Mengen an der äußeren Oberfläche der Schicht (iii) zu finden sind.

[0058] Im Anschluß an Schritt (3) wird die Leiterplatte vorzugsweise gewaschen, vorzugsweise mit Wasser, daß mindestens ein organisches Amin enthält. Besonders gute Ergebnisse wurden mit einer wäßrigen Lösung von Ethanolamin erzielt. Die Ethanolaminkonzentration beträgt vorzugsweise 0,03 bis 0,8 Gew.-%. Als weitere Komponente enthält die Spüllösung vorzugsweise auch Glykolether, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,03 bis 0,8 Gew.-%. Der Spülvorgang wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C durchgeführt. Durch das Spülen werden ionische Verunreinigungen der Leiterplatten deutlich reduziert. Nach der Anwendung aminhaltiger Spüllösungen werden die Platten vorzugsweise in einem weiteren Spülschritt mit Wasser gewaschen.

[0059] Es wurde auch beobachtet, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausbildung von intermetallischen Sn-Cu-Phase an der Grenzfläche zu Kupfer führt, die breiter und die Phasengrenzen weniger scharf sind als bei herkömmlichen Verfahren gebildeten Sn-Cu-Phasen.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt, beispielsweise bei der Verwendung von Silber, damit überraschenderweise nicht den zu erwartenden, definierten Schichtaufbau der Form Sn-Schicht/Ag-Schicht/Cu-Schicht, gegebenenfalls unter Ausbildung intermetallischer Phasen, sondern eine Zinnschicht, die an der Oberfläche eine relativ hohe Konzentration an Ag aufweist, die unerwarteter Weise höher als in tieferen Schichten ausfällt. Auch weist die Schicht (iii) eine relativ hohe Cu-Konzentration in den äußeren Teilschicht auf, ebenso wie eine relativ hohe Sn-Konzentration in den inneren kupferreichen Schichten.

[0061] Eine mindestens ebenso grundlegende Überraschung besteht darin, daß die erfindungsgemäß hergestellten, zinnhaltigen Schichten (iii) in wesentlich geringerem Umfang zur Whiskerbildung neigen als bekannte Schichten. Darüber hinaus behalten die Schichten ihre Lötbarkeit über lange Zeiträume bei. Die Schicht (iii) enthält nur wenige und vorzugsweise keine Whisker mit einer Länge von mehr als 10 µm und ist besonders bevorzugt selbst nach 14wöchiger Lagerung bei Raumtemperatur noch frei von Whiskern (bestimmt durch lichtmikroskopische Betrachtung). Eine Erklärung für den Erfolg gibt es derzeit nicht. Es wird vermutet, daß der oben beschriebene Aufbau der Schicht (iii) die Übertragung der Spannungen dämpfen, die zur Whiskerbildung führen.

[0062] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung beschichteter Leiterplatten

[0063] Leiterplatten auf flexibler Polyimid-Basis wurden unter Verwendung eines handelsüblichen Reinigers auf der Basis von Schwefelsäure und Zitronensäure (ACL 7001, Ormecon GmbH) in einem Reinigungsbad für 2 Minuten bei 45 °C gereinigt und entfettet. Die verwendeten Leiterplatten hatten ein Testdesign, das mit Prüfinstituten und Leiterplattenherstellern abgestimmt und realen Leiterplattenstrukturen nachempfunden ist. Diese Platten erlauben die Messung und Beurteilung der Lötbarkeit. Anschließend wurden die Leiterplatten bei Raumtemperatur mit Leitungswasser gespült und danach für 2 Minuten bei 30 °C mit einer H₂O₂-enthaltenden Ätzlösung (Etch 7000, Ormecon GmbH) behandelt. Nach dem Ätzen wurden die Platten erneut bei Raumtemperatur mit Leitungswasser gespült. Nach dem Spülen wurden die Leiterplatten für 45 sec in eine 40 °C warme wässrige Lösung bzw. Dispersion, die Thioharnstoff (30 g/l), Schwefelsäure (20 g/l), 200 mg / l Silber als Silber-sulfat und 1 g / l einer 4%igen wässrigen Dispersion von Polyanilin enthält, getaucht. Es schied sich eine gleichmäßig silbrig-durchscheinende Schicht ab. Anschließend wurden die Leiterplatten auf herkömmliche Weise mit einer Sn²⁺-haltigem Bad verzinkt. Nach der Verzinnung wurden die Platten für 2 Minuten bei 40 °C mit einer wässrigen Lösung von Ethanolamin und schließlich für zweimal 5 Sekunden mit Wasser gewaschen.

[0064] Die vor der Verzinnung mittels Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie gemessene Dicke der Silberschicht betrug etwa 25 nm. Die Dicke der Zinnschicht betrug etwa 1,2 µm.

Beispiel 2: Untersuchung auf Whiskerbildung

[0065] Die in Beispiel 1 hergestellten Leiterplatten wurden für 168 Stunden bei 60 °C gelagert. Anschließend wurden die Platten lichtmikroskopisch auf die Bildung von Whiskern untersucht. Es wurden keine Whisker gefunden.

Beispiel 3: Bestimmung der Lötbarkeit

[0066] Die in Beispiel 1 hergestellten Leiterplatten wurden bei 60 °C für 168 Stunden gealtert und danach einem standardisierten Lötbarkeitstest unterzogen. Die Lötbarkeit war in allen Fällen gut.

Schutzansprüche

1. Flexible Leiterplatte, die
 - (i) mindestens eine nicht elektrisch leitende, flexible Basisschicht,
 - (ii) mindestens eine Schicht aus Kupfer und/oder einer Kupferlegierung, und
 - (iii) eine zinnhaltige Schicht enthält,
 wobei die Schicht (ii) zwischen der Schicht (i) und der Schicht (iii) angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zinnhaltige Schicht (iii) mindestens ein weiteres Metall enthält.
2. Leiterplatte nach Anspruch 1, bei der die Schicht (iii) als weiteres Metall mindestens ein Metall enthält, das aus Mg, Ca, Zr, Mn, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, In, Ge, Sb, und Bi ausgewählt ist.
3. Leiterplatte nach Anspruch 2, bei der das weitere Metall Silber, Platin, Gold, Nickel, Wismut, Kupfer oder eine Kombinationen von zwei oder mehr dieser Metalle ist.
4. Leiterplatte nach Anspruch 2, bei der das weitere Metall Silber ist.
5. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (iii) eine Legierung von Zinn und mindestens einem weiteren Metall enthält.
6. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (iii) eine feinteilige oder mehrphasige Mischung von Zinn und mindestens einem weiteren Metall enthält.
7. Leiterplatte nach Anspruch 6, bei der die Metallpartikel oder die Metallphasen eine Größe von 1 bis 500 nm aufweisen.
8. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (iii) zusätzlich mindestens ein Additiv auf organischer Basis enthält.

9. Leiterplatte nach Anspruch 8, bei der das Additiv auf organischer Basis mindestens eines der Elemente Kohlenstoff, Schwefel und/oder Stickstoff enthält.

10. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 8 bis 9, bei der die Schicht (iii) zusätzlich einen Komplexbildner und/oder ein elektrisch leitfähiges Polymer enthält.

11. Leiterplatte nach Anspruch 10, bei der das organische Additiv zur Komplexbildung mit Kupfer fähig ist.

12. Leiterplatte nach Anspruch 10 oder 11, bei der das Additiv aus der Gruppe der Polyaniline, Polythiophene, Polypyrrole, Thioharnstoff, Imidazole, Bezimidazole, Benzotriazole, Harnstoff, Zitronensäure, Imidazol-Thione und Mischungen davon ausgewählt ist.

13. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (iii)

20 bis 99,5 Gew.-%

0,01 bis 80 Gew.-%

0 bis 80 Gew.-%

0 bis 80 Gew.-%

Zinn,

weiteres Metall,

Komplexbildner und

elektrisch leitfähiges Polymer

enthält, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Schicht (iii).

14. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 8 bis 13, bei der die Schicht (iii) 1 ppb bis 5 Gew.-% Additiv auf organischer Basis enthält.

15. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (i) eine Schichtdicke von 0,05 bis 0,3 mm aufweist.

16. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (ii) eine Schichtdicke von 5 bis 210 µm aufweist.

17. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Schicht (iii) eine Schichtdicke von 50 nm bis 4 µm aufweist.

18. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Konzentration des weiteren Metalls über die Dicke der Schicht (iii) variiert.

19. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Zinnkonzentration in den äußeren 300 nm bis 3 µm der Schicht (iii) mehr als 50 Mol-% beträgt.

20. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der Konzentration des weiteren Metalls in den oberen 0,5 bis 5% der Schicht niedriger als in den nachfolgenden 2 bis 10%, und dort höher ist als in den darunterliegenden 5 bis 95 % der Schicht ist.

21. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der die Basisschicht Polyimid, Polyamidimid, Polyesterimid und/oder Polyetherimid enthält.

22. Leiterplatte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch erhältlich, daß

(1) man auf die Oberfläche einer Basisschicht eine Schicht aus Kupfer oder einer kupferhaltigen Legierung aufbringt,

(2) man die in Schritt (1) hergestellte Schicht strukturiert; und

(3) man auf die strukturierte Kupfer- oder Kupferlegierungsschicht eine zinnhaltige Schicht aufbringt.

23. Leiterplatte nach Anspruch 22, bei dem man die in Schritt (3) die zinnhaltige Schicht dadurch aufbringt, daß man Zinn und das weitere Metall aus einem Bad, die Zinnionen und Ionen des weiteren Metalls enthält, chemisch durch Komplexbildung und Redoxprozesse auf der in Schritt (2) gebildeten Schicht abscheidet.

24. Leiterplatte nach Anspruch 22, bei dem man die das Zinn und das weitere Metall aus zwei oder mehr unterschiedlichen Bädern, die Zinnionen und/oder Ionen des weiteren Metalls enthalten, chemisch durch Komplexbildung und Redoxprozesse auf der in Schritt (2) gebildeten Schicht abscheidet.

25. Leiterplatte nach Anspruch 24, bei dem man zuerst eine Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls eines oder mehrerer organischen Additive auf der in Schritt (2) gebildeten Schicht abscheidet und man dann auf der Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls des oder der organischen Additive eine Zinnschicht abscheidet.

26. Leiterplatte nach Anspruch 25, bei dem man die Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls des oder der organischen Additive in einer Dicke von 3 bis 100 nm abscheidet.

27. Leiterplatte nach Anspruch 25, bei dem man das weitere Metall in einer Dicke von 10 bis 60 nm abscheidet.

28. Leiterplatte nach Anspruch 27, bei dem man das weitere Metall und das oder die organischen Additive gemeinsam in einer Dicke von 11 bis 90 nm abscheidet.

29. Leiterplatte nach Anspruch 25 oder 28, bei dem man das Zinn in einer Schichtdicke von 100 nm bis 3 µm abscheidet.

30. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 25 bis 29, bei dem man die Schicht des weiteren Metalls und gegebenenfalls des oder der organischen Additive aus einem wässrigen Bad abscheidet, das Ionen des Metalls in einer Konzentration von 0,003 bis 1 Gew.-% und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Additive in einer Konzentration von jeweils 0,001 bis 25 Gew.-% enthält.

31. Leiterplatte nach Anspruch 30, bei dem das Bad 0,1 bis 5 Gew.-% eines Komplexbildners für Kupfer enthält.

32. Leiterplatte nach Anspruch 30 oder 31, bei dem das Bad 0,001 bis 0,1 Gew.-% elektrisch leitfähiges Polymer enthält.

33. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 25 bis 32, bei dem man das weitere Metall aus einem wässrigen Bad mit einer Temperatur von 28 bis 45 °C abscheidet.

34. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 25 bis 33, bei dem man das weitere Metall dadurch abscheidet, das man die mit Kupfer- oder Kupferlegierung beschichtete Basisschicht für 12 bis 63 Sekunden mit dem Bad kontaktiert, das die Ionen des weiteren Metalls enthält.

35. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 25 bis 34, bei dem man das Zinn aus einem wässrigen Bad mit einer Temperatur von 55 bis 70 °C abscheidet.

36. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 25 bis 35, bei dem man das Zinn dadurch abscheidet, daß man die mit Kupfer- oder Kupferlegierung beschichtete Basisschicht nach dem Abscheiden des oder der weiteren Metalle und ggf. des oder der organischen Additive für 8 bis 18 Minuten mit dem Bad kontaktiert, das die Zinnionen enthält.

37. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 22 bis 36, bei dem das weitere Metall Silber, Platin, Gold, Nickel, Wismut, Kupfer oder eine Kombinationen von zwei oder mehr dieser Metalle ist.

38. Leiterplatte nach Anspruch 37, bei dem das weitere Metall Silber ist.

39. Leiterplatte nach einem der Ansprüche 22 bis 38, bei dem man die Leiterplatte im Anschluß an Schritt (3) wäscht.

40. Leiterplatte nach Anspruch 29, bei dem man die Leiterplatte mit Wasser, das mindestens ein organisches Amin enthält, wäscht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen